

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



Français



1 of 1

Images Description and Claims (69 Kb)

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)
 (11) WO 98/40911 (13) A1

(21) PCT/US98/04778

(22) 12 March 1998 (12.03.1998)

(25) English

(26) English

(30) 60/040,448

13 March 1997

US

(13.03.1997)

(30) 09/023,415

13 February 1998

US

(13.02.1998)

(43) 17 September 1998 (17.09.1998)

(51)⁶ H01L 21/3105

(54) METHODS FOR CHEMICAL MECHANICAL POLISH OF ORGANIC POLYMER DIELECTRIC FILMS

(71) ALLIEDSIGNAL INC. [US/US]; 101 Columbia Road, P.O. Box 2245, Morristown, NJ 07962-2245 (US).

(72) HENDRICKS, Neil, H.; 16525 Habitat Trail, Sonora, CA 95370 (US). TOWERY, Daniel, L.; 505 Cypress Point #259, Mountain View, CA 94043 (US).

(74) CRISS, Roger, H.; AlliedSignal Inc., Law Dept. (E. Iannarone), 101 Columbia Road, P.O. Box 2245, Morristown, NJ 07962-2245 (US).

(81) AL, AU, BA, BB, BG, BR, CA, CN, CU, CZ, EE, GE, GH, HU, ID, IL, IS, JP, KP, KR, LK, LR, LS, LT, LV, MG, MK, MN, MW, MX, NZ, PL, RO, RU, SD, SG, SI, SK, SL, TR, TT, UA, UZ, VN, YU, ZW

(84) ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG)

Published

-- with international search report

(57) A process for the formation and planarization of polymeric dielectric films on semiconductor substrates and for achieving high chemical mechanical polish removal rates when planarizing these films. A cured, globally planarized, polymeric dielectric thin film is produced on a semiconductor substrate by (a) depositing a polymeric, dielectric film composition onto a surface of a semiconductor substrate; (b) partially curing the deposited film; (c) performing a chemical mechanical polishing step to said partially cured dielectric film, until said dielectric film is substantially planarized; and (d) subjecting the polished film to an additional curing step. Preferred dielectric films are polyarylene ether and/or fluorinated polyarylene ether polymers which are deposited by a spin coating process onto a semiconductor substrate. A thermal treatment partially cures the polymer. A chemical mechanical polishing step achieves global planarization. Another thermal treatment accomplishes a final cure of the polymer. In this way, the chemical mechanical polishing removal rate is increased compared to the removal rate for a fully cured polymer film.



1 of 1

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2001-514802

(P2001-514802A)

(43) 公表日 平成13年9月11日 (2001.9.11)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

ターマコード* (参考)

H 0 1 L 21/312

H 0 1 L 21/312

A

21/304

6 2 2

21/304

6 2 2 N

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 24 頁)

(21) 出願番号 特願平10-539769
(86) (22) 出願日 平成10年3月12日 (1998.3.12)
(85) 翻訳文提出日 平成11年9月13日 (1999.9.13)
(86) 国際出願番号 PCT/US 98/04778
(87) 国際公開番号 WO 98/40911
(87) 国際公開日 平成10年9月17日 (1998.9.17)
(31) 優先権主張番号 60/040, 448
(32) 優先日 平成9年3月13日 (1997.3.13)
(33) 優先権主張国 米国 (US)
(31) 優先権主張番号 09/023, 415
(32) 優先日 平成10年2月13日 (1998.2.13)
(33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 アライドシグナル・インコーポレーテッド
アメリカ合衆国ニュージャージー州07962
—2245, モーリスタウン, コロンビア・ロ
ード 101, ビー・オー・ボックス 2245
(72) 発明者 ヘンドリックス, ニール・エイチ
アメリカ合衆国カリフォルニア州95370,
ソノラ, ハビタト・トレイル 16525
(72) 発明者 タワリー, ダニエル・エル
アメリカ合衆国カリフォルニア州94043,
マウンテン・ビュー, サイプレス・ポイン
ト 505, ナンバー259
(74) 代理人 弁理士 社本 一夫 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機重合体絶縁膜の化学機械的研磨法

(57) 【要約】

半導体基板上に高分子の絶縁性膜を形成し、平坦化し、そしてこれら膜の平坦化処理時に高い化学機械的研磨除去速度を達成する方法。硬化され、全体的に平坦化された高分子絶縁性薄膜が、半導体基板の1つの表面上に、

(a) 高分子の絶縁性膜組成物を半導体基板の1つの表面上に堆積させ；(b) 堆積された該膜を一部硬化させ；(c) 該一部硬化絶縁性膜に対して、該絶縁性膜が実質的に平坦化されるまで化学機械的研磨工程を実施し；そして (d) 研磨された該膜を追加の硬化工程に付すことにより作られる。好ましい絶縁性膜はポリアリーレンエーテル重合体および/またはフッ素化ポリアリーレンエーテル重合体であり、これらは半導体基板上に回転塗布法で堆積せしめられる。該重合体は熱処理で一部硬化せしめられる。化学機械的研磨工程は全体的平坦化を達成する。もう1つの熱処理で、重合体の最終硬化が遂行される。こうして、化学機械的研磨の除去速度が完全硬化重合体膜の除去速度に比較して増大せしめられる。

【特許請求の範囲】

1. 次の：

(a) 高分子の絶縁性膜組成物を半導体基板の1つの表面上に堆積させ；

(b) 堆積された該膜を一部硬化させ；

(c) 該一部硬化絶縁性膜に対して、該絶縁性膜が実質的に平坦化されるまで化学機械的研磨工程を実施し；そして

(d) 研磨された該膜を追加の硬化工程に付す；

工程を含んで成る、半導体基板上に、硬化され、全体的に平坦化された高分子絶縁性薄膜を形成する方法。

2. 工程 (a) を回転塗布法により行う、請求の範囲第1項の方法。

3. 工程 (b) を、絶縁性膜組成物および基板を、該基板上に連続した、一部硬化された乾燥絶縁性膜を形成するのに十分な温度で該乾燥絶縁性膜の形成に十分な時間加熱することにより行う、請求の範囲第1項の方法。

4. 化学機械的研磨処理を、シリカを含んで成る研磨材を用いて、約2～約20ポンド／平方インチの絶縁性膜上圧力で行う、請求の範囲第1項の方法。

5. 化学機械的研磨処理を、ダイヤモンド、グラファイト、炭化珪素、炭化ジルコニウム、アルカリ性シリカ、酸性シリカ、ヒュームドシリカ、およびジルコニウム、セリウム、クロム、マンガン、アルミニウム、錫、ランタン、シリカ、銅、鉄、マグネシウム、チタン、タングステン、亜鉛の酸化物、並びにそれらの混合物より成る群から選ばれる研磨材を用いて行う、請求の範囲第1項の方法。

6. 化学機械的研磨処理を約2000～約4000 Å／分の膜除去速度で行う、請求の範囲第1項の方法。

7. 工程 (d) を、約250～約1,000℃の温度で約5～約240分間加熱することにより行う、請求の範囲第1項の方法。

8. 絶縁性膜組成物が、シリケート類、ホスホシリケート類、シロキサン類、シルセスキオキサン、有機重合体、同共重合体およびそれらの混合物より成る群から選ばれる物質を含んで成る、請求の範囲第1項の方法。

9. 絶縁性膜組成物が、ポリアリーレンエーテル類、架橋されたポリアリーレ

ンエーテル類、フッ素化ポリアリーレンエーテル類、ポリイミド類、ベンゾシクロブテン、ポリイミドを含有する共重合体、ポリアリーレンエーテルを含有する共重合体およびそれらの混合物より成る群から選ばれる物質を含んで成る、請求の範囲第1項の方法。

10. 絶縁性膜組成物がポリアリーレンエーテル類、フッ素化ポリアリーレンエーテル類またはそれらの混合物と有機溶媒を含んで成る、請求の範囲第1項の方法。

11. 絶縁性膜組成物が、 $[(\text{HSiO}_{1.5})_x\text{O}_y]_n(\text{HSiO}_{1.5})_n$ 、 $[(\text{HSiO}_{1.5})_x\text{O}_y(\text{RSiO}_{1.5})_z]_n$ 、 $[(\text{HSiO}_{1.5})_x(\text{RSiO}_{1.5})_y]_n$ および $[(\text{HSiO}_{1.5})_x\text{O}_y(\text{RSiO}_{1.5})_z]_n$ (式中、 $x = \text{約}6 \sim \text{約}20$ であり、 $y = 1 \sim \text{約}3$ であり、 $z = \text{約}6 \sim \text{約}20$ であり、 $n = 1 \sim \text{約}4,000$ であり、そしてRは各々独立にH、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ アルキルまたは $\text{C}_6 \sim \text{C}_{12}$ アリールである。)より成る群から選ばれる式を有する少なくとも1種の重合体を含んで成る、請求の範囲第1項の方法。

12. 研磨された絶縁性膜を、工程(c)に続いて、しかし工程(d)の前に洗浄して該研磨済み膜から粒子および残渣を除去する工程をさらに含む、請求の範囲第1項の方法。

【発明の詳細な説明】**有機重合体絶縁膜の化学機械的研磨法**関連出願との相互参照

本出願は、1997年3月13日に提出された出願中の仮特許出願第60/040,448号の利益を権利として請求するものである。この米国特許出願をここに引用、参照することによって、その内容が本明細書に含まれるものとする。

発明の背景発明の分野

本発明は、半導体基板上での高分子絶縁性膜の形成とその平坦化、さらに詳しくはこれら絶縁性膜を平坦化するときの高い化学機械的研磨除去速度を達成する方法に関する。

従来技術の説明

半導体技術では、集積回路（IC）チップ上により多くの回路をより速く形成するという傾向が続いている。このような超々集積化で引き続き特徴画像（feature）サイズの縮小化がもたらされ、その結果単一のチップ上で極めて多数のデバイスが利用できるようになっている。チップ表面積が限られていることにより、配線密度は、典型的な例では、基板の上に多層配置（multi-level arrangement）で大きくなり、従ってそのデバイスはこれら多重層（multiple levels）を横断して接続されていなければならない。これらの配線は、それらが接触するように設計されている場所以外は、互いに電氣的に絶縁されていなければならない。電氣的絶縁には、通常、1つの表面上に絶縁性膜を蒸着または回転塗布することが必要である。この技術分野で知られているように、有機重合体の絶縁性膜には集積回路の進んだ多層配線の製造に重要な用途がある。これは、集積回路配線の標準的絶縁体である二酸化珪素と比較して、有機重合体絶縁性膜の優れた電気絶縁特性に起因する。二酸化珪素を、選ばれた有機重合体、特に比較的低い誘電率を持つもの、例えば誘電率の値が3より小さいもので置き換えることにより信号処理が速まり、電力消費が少なくなり、そして回路部品のノイズが低下するよ

うになることは周知である。

集積回路は、典型的な例では、シリコンウェーハ基板上に同一の隣接する単位として作られる。製造は、各種の導体、絶縁体および加工用化学薬品を含んで成る多数の個々の薄膜を順次堆積させ、パターン化する工程を含む。配線を局所、局所に形成することに関連した、鍵となっている処理の困難は、デバイスの表面地形構造 (topography) である。基板表面自体が平面性に極めて欠けているだけでなく、デバイスの形成プロセスがさらに表面地形構造に凹凸を作る。平面性を失うと、層間絶縁層の厚さが異なること、下にある材料に対する接着が乏しくなること、段差被覆ができること、さらには焦点深度の問題が派生することに起因してバイアス (vias) が開かなくなることを含めて、製造収率に悪影響を及ぼし得る多くの問題が引き起こされる可能性がある。益々小さくなって来ている特徴画像を画成するために光リソグラフィー技術が用いられるので、露光装置の焦点深度は低下する。多重層 (multiple layers) の配線を効果的に作るために、多段工程プロセス中にある特定の複数の層の表面を全体的に平坦化することが必要になってきた。平坦化処理は、段々複雑になってきている集積回路を適正にパターン化する目的で、超小型電子回路デバイス層の表面地形構造を滑らかにする、即ち平らにするものである。フォトリソグラフィー技術を用いて作られるICの特徴画像では、リソグラフの焦点深度が極端に制限されている場合、即ち $0.35\mu\text{m}$ 以下に制限されている場合、絶縁層の広域および全体的平滑化が必要になる。本明細書で用いられる「局所 (local) 平滑化」なる用語は、膜が $0\sim$ 約5直線マイクロメートル (linear micrometer) の距離にわたって平面、即ち平らになっている状態を意味する。「広域 (regional) 平坦化」は、膜が約5 \sim 約50直線マイクロメートルの距離にわたって平面、即ち平らになっている状態を意味する。「全体的 (global) 平滑化」は、膜が約50 \sim 約1000直線マイクロメートルの距離にわたって平面、即ち平らになっている状態を意味する。広域および全体的平坦化が十分になされていないと、焦点深度の欠如がリソグラフの処理用窓の制限されたもの (limited lithographic processing window) として現れてくる。この技術分野では、そのような層の表面全体を本質的に平坦化するのに、化学機械的研磨法 (CMP) が効果的に用いられてきた。CMP処

理には、平ら

な区域を著しくは薄くしないで、表面地形構造上高さが高くなっている特徴画像を速やかに除去することができるという点で、外に例を見ない利点がある。

有用なCMP法の1つの重要な特徴は、膜の除去速度が大きいということである。公称2000～4000 Å/分の除去速度が現在比較的高いと考えられ、また1000 Å/分の除去速度が一般に比較的低いと考えられている。他の性能特性には妥協の余地がないとして、公称2000～4000 Å/分のCMP除去速度が望ましく、かつICの製造プロセスで許容できる速度である。このCMP除去速度を上げる従来の方法に、研磨される膜に対してCMPプロセス中に衝突する研磨パッドに関連する下向きの力を大きくする方法；CMPプロセス中に使用される研磨スラリーに含まれる粒子の大きさおよび/または濃度を大きくする方法；スラリー溶液の化学的組成を、例えばそのpHを変え、界面活性剤または分散剤を添加して変える方法；および比較的堅い材料より構成されるCMP研磨パッドを利用する方法がある。

二酸化珪素に代えて有機重合体としての誘電体をIC配線用絶縁体として導入することに関して、重合体膜のCMPを効率的に行う方法の必要が存在する。残念ながら、有機重合体膜は、普通、これを十分に硬化させ、続いてSiO₂系誘電体に対して設計されたスラリーで研磨するとき、低CMP除去速度を示す。ポリアリーレンエーテル類やフッ素化ポリアリーレンエーテル類のような重合体の化学的組成物から作られた絶縁性膜では、色々な実験条件下で、極めて低い値（例えば、1000 Å/分）が観察されるのである。有機重合体の誘電体およびそれら誘電体から製造された物品の例は、米国特許第5, 145, 936号、同第5, 108, 840号、同第5, 115, 082号、同第5, 114, 780号、同第5, 155, 175号、同第5, 179, 188号、同第5, 250, 667号、同第5, 235, 044号、同第5, 173, 542号および同第5, 270, 453号明細書に開示されている。これら全てのケースで、その絶縁性膜は、CMP法を行う前に、ラッカーからシリコン基板上に回転塗布することにより堆積され、次いで完全熱硬化された。

ラッカーおよび回転塗布技術を用いて薄膜形態で堆積される高分子膜には、物理的または化学的蒸着技術（それぞれ、PVDまたはCVD）で蒸着される高分

子膜と比較するとき、特有の特性がある。回転塗布膜（spin-on films）の場合、それらは、必ず、その膜を固め、硬化させる硬化処理を必要とする。この言及されたタイプの高分子膜を高膜除去速度でCMP平坦化処理に付することが可能な改良された方法を提供することが望ましいだろう。

本発明は、有機重合体の誘電体を用い、CMPの技術と条件を採用して高CMP除去速度を達成する方法を提供するものである。高分子の絶縁性薄膜を回転塗布法で堆積させるとき、そのCMP研磨速度はそれら薄膜の硬化の程度に関数であることが見いだされた。本発明の方法によれば、堆積された膜は一部硬化され、CMP処理に付され、次いで最終硬化に付される。堆積した重合体膜を一部だけ硬化させるならば、それらのCMP除去速度は、CMP処理に先立ってより十分に硬化された同様の膜の除去速度と比較して、それよりはるかに大きく、約2000 Å/分またはそれ以上のオーダーであることが見いだされた。これらの後者の完全硬化膜では、標準条件下でのCMP除去速度は、典型的には、約1000 Å/分以下である。本発明は、また、CMP除去速度を硬化度の関数としてプロットしているデーターより構成される校正曲線をまず作り、そしてCMP除去速度を、その利用可能な除去速度範囲にわたって、所望とされる除去速度値を決定するために、要求に合わせて調製することにより、誘電体としての重合体のCMP除去速度を要求に合わせて調製する方法も提供する。

発明の概要

本発明は、次の：

- (a) 高分子の絶縁性膜組成物を半導体基板の1つの表面上に堆積させ；
 - (b) 堆積されたその膜を一部硬化させ；
 - (c) その一部硬化絶縁性膜に対して、その絶縁性膜が実質的に平坦化されるまで化学機械的研磨工程を実施し；そして
 - (d) 研磨されたその膜を追加の硬化工程に付す
- 工程を含んで成る、半導体基板上に、硬化され、全体的に平坦化された高分子絶

縁性薄膜を形成する方法を提供するものである。

本発明は、また、次の：

- (a) 液状の高分子絶縁性膜組成物を半導体基板の1つの表面上に回転、堆積させ；
 - (b) その絶縁性層を、基板表面上に連続した乾燥絶縁性層を形成し、そして堆積されたその膜を一部硬化させるのに十分な温度でかつ十分な時間加熱し；
 - (c) その一部硬化絶縁性膜に対して、その絶縁性膜が実質的に平坦化されるまで化学機械的研磨工程を実施してその絶縁性層の一部分を除去し；そして
 - (d) 研磨されたその膜を追加の硬化工程に付す
- 工程を含んで成る、半導体基板上に、硬化され、全体的に平坦化された高分子絶縁性薄膜を形成する方法も提供する。

図面の簡単な説明

図1は、CMP除去速度—対—硬化時間に硬化温度を乗ずることによって得られた正規化硬化エネルギーの自然対数グラフである。

好ましい態様の説明

本発明によれば、被覆された高分子絶縁性膜を一部硬化させ、続いてCMP法を用いて全体的に平坦化し、次いでさらに十分に硬化させることにより、IC製造ラインを改善できることが見いだされた。高分子絶縁性膜が半導体基板上に堆積せしめられる。堆積に続いて、その絶縁性膜を、一連のホットプレートによる逐次熱処理で一部硬化させることができる。一部硬化に続いて、その膜は標準的な条件下でCMP処理に付されて、所望とされる程度までの、好ましくは高除去速度での全体的平坦化を達成する。CMP処理工程(c)の後であるが、追加の硬化工程(d)の前に、常用の、1つまたは複数の後研磨洗浄工程を用いて研磨済み膜から粒子、その他の残渣を除去してもよい。平坦化された膜は、次いで、被覆されたウェーハを炉の中に曝露する等の常用の方法で十分に硬化される。その被覆ウェーハは、次に、所望されるとおりにさらに加工される。

典型的な例では、絶縁性膜組成物は、ICまたは他の超小型電子回路デバイスに加工されるべきウェーハ基板上に適用される。本発明に適した、表面に回路

パターンを有してもよいし、あるいは有していなくてもよい平らな基板に、他を除外するものではないが、ガリウム・砒素(GaAs)、シリコン、並びに結晶性シリコン、多結晶シリコン、アモルファスシリコン、エピタキシャルシリコンおよび二酸化珪素(SiO_2)並びにそれらの混合物のような珪素含有組成物がある。こ

れらの基板は、典型的には、直径が約2インチ(50mm)～約12インチ(305mm)の範囲であるが、但し本発明はそれより大きいまたは小さい基板でもなお有効であろう。

液状の絶縁性層、好ましくは適当な溶媒中のスピナーオンガラス(spin-on glass)が周囲条件下で基板表面に適用される。その絶縁性膜組成物は、シリケート、ホスホシリケート、シロキサン、シルセスキオキサン(silsesquioxane)、有機の重合体および共重合体並びにそれらの混合物を含んで成る。有用な誘電体材料に、ポリイミド類、架橋されたポリアリーレンエーテル類、ベンゾシクロブテンおよびこれらの任意のものを含有する共重合体がある。本発明に有用な高分子誘電体材料に、式 $[(\text{HSiO}_{1.5})_x\text{O}_y]_n$ を有する水素シロキサン類、式 $(\text{HSiO}_{1.5})_n$ を有する水素シルセスキオキサン類並びに式 $[(\text{HSiO}_{1.5})_x\text{O}_y(\text{RSiO}_{1.5})_z]_n$ 、 $[(\text{HSiO}_{1.5})_x(\text{RSiO}_{1.5})_y]_n$ および $[(\text{HSiO}_{1.5})_x\text{O}_y(\text{RSiO}_{1.5})_z]_n$ を有するヒドロオルガノシロキサン類がある。これら重合体の式の各々において、 x ＝約6～約20であり、 y ＝1～約3であり、 z ＝約6～約20であり、 n ＝1～約4,000であり、そしてRは各々独立にH、 $\text{C}_1\sim\text{C}_8$ アルキルまたは $\text{C}_6\sim\text{C}_{12}$ アリールである。その重量平均分子量は約1,000～約220,000の範囲であることができる。好ましい態様において、 n は約100～約800の範囲であって、これは約5,000～45,000の分子量を与える。 n が約250～約650であって、約14,000～約36,000の分子量を与えるのがさらに好ましい。本発明の着想内で有用な重合体に、他を排除するものではないが、水素シロキサン、水素シルセスキオキサン、水素メチルシロキサン、水素エチルシロキサン、水素プロピルシロキサン、水素ブチルシロキサン、水素tert-ブチルシロキサン、水素フェニルシロキサン、水素メチルシルセスキオキサン、水素エチルシルセスキオキサン、水素プロピルシルセスキオキサン、水素ブチルシルセスキオキサン、

水素tert-ブチルシルセスキオキサンおよび水素フェニルシルセスキオキサンおよびそれらの混合物がある。水素オルガノシロキサン類、ポリアリーレンエーテル類、フッ素化ポリアリーレンエーテル類およびそれらの混合物が好ましい。好ましい有機重合体に、フッ素化および非フッ素化重合体、特にアライドシグナル社 (AlliedSignal Inc.) から商標名・フレア (FLARETM) で入手できるフッ素化および非フッ素化ポリ

(アリーレンエーテル) 類およびそれらの共重合体混合物がある。本発明での使用に適した好ましいシロキサン物質は、アライドシグナル社から商標名・アックガラス (Accuglass: 登録商標) で市販されているものである。重合体成分は、組成物に対して約10～約30重量%の量で存在するのが好ましい。さらに好ましい範囲は、組成物に対して約15～約30重量%であり、そして同基準で約17～約25重量%の範囲が最も好ましい。

本発明の組成物は少なくとも1種の溶媒から成る溶媒成分を含む。適した溶媒は、他を排除するものではないが、水および有機溶媒を前記誘電体材料の均一な溶液または分散液を形成するのに十分な量で含むものである。有用な線状溶媒の例として、他を排除するものではないが、デカメチルテトラシロキサン、1, 3-ジオクチルテトラメチルジシロキサン、オクタメチルトリシロキサン、ペンタメチルジシロキサン、ヘキサメチルジシロキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサメチルトリシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 3-ビス-(トリメチルシロキシ)-1, 3-ジメチルシロキサン、ビス(トリメチルシロキシ)エチルシラン、ビス(トリメチルシロキシ)メチルシラン、デカメチルテトラシロキサン、ドデカメチルペンタシロキサン、1, 1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘプタメチルトリシロキサン、ヘキサエチルジシロキサン、ヘプタメチルトリシロキサンおよび1, 1, 3, 3-テトライソプロピルジシロキサンが挙げられる。有用な環状溶媒の例には、他を排除するものではないが、デカメチルシクロペンタシロキサン、ヘキサエチルシクロトリシロキサン、ヘキサメチルシクロトリシロキサン、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、ペンタメチルシクロペンタシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサ

ン、式 $(\text{CH}_3\text{HSiO})_{3-5}$ を有するメチルヒドロシクロシロキサン類、1, 3, 5, 7-テトラエチルシクロテトラシロキサンおよび1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンがある。本発明のこれら溶媒のブレンドが特に好ましいことが見いだされた。そのようなブレンドを形成することによって、基板上の組成物の蒸発速度を精密に調整することが可能になるからである。溶媒成分は組成物全体にその組成物に対して約70～約90重量%の量で存在するのが好ましく、同基準で約70～約85重量%の量で存在するのがさらに好ましく、そして同基準で約75～約83重量%の量で存在するのが最も好ましい。

誘電体材料は、この技術分野で周知の、常用の回転塗布法(spin coating)、浸漬塗布法(dip coating)、吹付法(spraying)またはメニスカス塗布法(meniscus coating)の各方法で基板に適用することができる。回転塗布法が最も好ましい。基板上の絶縁性膜の厚さは基板に適用される液状誘電体材料の量に依存して変わるが、それは、典型的には約500 Å～約2ミクロン、好ましくは約3000 Å～約9000 Åの範囲であることができる。基板に適用される液状誘電体材料の量は約1～約10 ml、好ましくは約2～約8 ml 範囲で代えることができる。好ましい態様では、この液状材料は公知の回転塗布技術により基板の上表面の上に回転塗布される。誘電体材料は溶液から適用されるのが好ましいが、この場合その溶液は、それを基板表面を横断して均一に広げるために、その溶液を基板の中央に適用し、次いで回転ホイール上で約500～約6000、好ましくは約1500～約4000 rpmの範囲の速度で、約5～約60秒間、好ましくは約10～約30秒間回転塗布する。

誘電体材料を基板に適用した後、その誘導体材料-基板の組み合わせは、その絶縁性膜内に存在する残留溶媒を全て蒸発させ、そしてその絶縁性膜を一部硬化させるのに十分な温度で十分な時間加熱される。この加熱により、基板上に連続した、一部硬化された乾燥絶縁性膜ができる。一部硬化の所望とされる程度は、当業者であれば過度の実験を行わなくても決定することができる。絶縁性膜の密度と化学的性質の変化は、そのCMP除去の受け易さを変化させる。温度または熱に対する曝露時間の増大は、絶縁性層の化学的および機械的性質を高める方向

で変化させ、それによってCMP除去速度の変化を引き起こす。除去は、絶縁性層材料の性質、および適用される特定CMP処理用化学的スラリーと機械的圧力条件に従ってより高いまたはより低い速度に固定することができる。一般的に言えば、誘電体材料被覆基板は、約50～約400℃、さらに好ましくは約50～約250℃の温度で、約0.5～約10分間、さらに好ましくは約1～約3分間加熱される。この加熱はホットプレートで行うのが好ましいが、オープン中で行うこともできる。1つの好ましい態様では、誘電体材料は、初めに約50℃で約30秒～約1分間加熱され、次いで約150℃で約30秒～約1分間加熱され、

そして三度目に約250℃で約30秒～約1分間加熱される。このような加熱の結果、その液状誘電体材料は一部架橋し、凝固する。誘電体材料コーティングが加熱された後に得られる膜の厚さは、約0.2～約3.0マイクロメートル、好ましくは約0.5～約2.5マイクロメートル、最も好ましくは約0.7～約2.0マイクロメートルの範囲である。このような硬化は、この技術分野で周知の方法で電子線に曝露することによっても行うことができる。本発明により作られる膜が示す厚さの標準偏差は、一般に、平均膜厚に対して2%未満、好ましくは1%未満である。

絶縁性層が一部硬化された後、その絶縁性層に対して公知の技術に従ってCMP処理が行われる。そのような技術の詳細はこの技術分野で周知であって、例えば米国特許第5,516,729号明細書を参照されたい。この米国特許をここに引用、参照することによって、それが本明細書に含まれるものとする。この化学機械的研磨工程は、一般に、絶縁性層を、典型的にはアルカリ性シリカ、酸性シリカ、ヒュームドシリカのようなシリカ、またはジルコニウム、セリウム、クロム、マンガン、アルミニウム、錫、ランタン、シリカ、銅、鉄、マグネシウム、チタン、タングステン、亜鉛のような金属の酸化物、およびそれらの混合物を含んで成る粉末研磨材スラリーを用いて研磨することにより行われる。他の研磨材として、ダイヤモンド、グラファイト、炭化珪素、炭化ジルコニウム等々を挙げることができる。研磨は、発泡ウレタン製研磨パッドのような研磨パッドを使用し、約2～約20ポンド/平方インチ、好ましくは約5～約10ポンド/平方

インチの圧力を採用して行われる。使用できるスラリーの中に、粒度が約14～約250nm、好ましくは約14～約160nmである酸化ジルコニウムまたは酸化セリウムがある。スラリー組成物のpHは約2.8～約11の範囲であるのが好ましく、約10.3～11の範囲であるのがさらに好ましい。特に有用なスラリー材料に、他を排除するものではないが、イリノイ州(Illinois)、オーロラ(Aurora)のカボット社(Cabot Corporation)から市販される、pH10.3のヒュームドシリカであるSC112;アリゾナ州(Arizona)、スコッツデイル(Scottsdale)のローデル社(Rodel Corporation)から市販される、pH11.0のヒュームドシリカであるILD1300;およびカボット社から市販されるpH10

.8のヒュームドシリカであるSS25がある。CMP処理は、IPEC/ウェステク社(IPEC/Westech)から得られるアバンチ(Avanti)372または472のような、定盤速度が約10～約10rpm、好ましくは約25～約60rpm、研磨パッドから絶縁性膜表面に向かう下向きの圧力が約5psi(3.5gm/mm²)～約20psi(14.1gm/mm²)、好ましくは約7psi(49.2gm/mm²)～約11psi(77.3gm/mm²)である市販の研磨機を用いて行うのが好ましい。CMPは約0.5～約60分間、好ましくは約0.5～約30分間、さらに好ましくは約0.5～約60分間行うことができる。典型的な例で除去される絶縁性層の量は、適用された絶縁性層の厚さに依存する。

CMP処理後、絶縁性層は、最終硬化サイクルを、この層を緻密化し、そしてその化学的組成を変えるのに必要なレベルで、それに必要な期間受ける。好ましい硬化の態様においては、絶縁性層は、その層をさらに硬化させるために、その絶縁性組成物に漸増機械的固化と化学的変化をもたらすべく、約250～約1,000℃の温度で約5～約240分間、さらに好ましくは約300～約800℃の温度で約30～約120分間、最も好ましくは約350～約450℃の温度で約30～約120分間加熱される。硬化は、また、電子線に曝露することによっても行うことができる。

本発明によれば、まず、CMP除去速度を、堆積された膜に対する時間と温度の曝露条件によって定量化された硬化度の関数としてプロットしているデータ

から構成される校正曲線を作ることにより、誘電体としての重合体のCMP除去速度を要求通りに調整することが可能なる。例えば、特定のポリアリーレンエーテルの場合、硬化度の関数としての除去速度の自然対数にはおおよそ一次の関係がある。この校正曲線を利用することにより、後続のCMP除去速度を特定の硬化度に合わせて調整することが可能になる。例えば、CMP除去速度を一度選ぶと、特定温度における硬化時間の程度が決まる。しかして、絶縁性膜をそのような硬化条件に付し、次いで所望とされるCMP除去速度に付することができる。気付けられるように、絶縁性膜を、CMP処理中に塑性変形により著しくゆがめることなく研磨するのに要する程度まで固めるには、例えばホットプレート上で約150℃において約30～60秒というある最低の硬化程度が必要とされる。重合

体のCMP除去速度は、かくして、CMP除去速度を硬化度の関数としてプロットしているデータから構成される校正曲線をまず作り、そしてそのCMP除去速度を要求通りに調整して終点を決定することにより求めることができる。ポリアリーレンエーテルまたはフッ素化ポリアリーレンエーテルの膜のような誘電体としての重合体のCMP除去速度を要求に合わせて調整する方法は、CMP除去速度—対—特定温度の熱処理における曝露時間の関係を求め；この関係範囲内で所望とされるCMP除去速度を選び；この関係を用いてその所望除去速度に相当する熱処理を利用可能な除去速度の範囲にわたって選択し；上記の膜をその所望除去速度についての関係から決定された熱処理に付し；そして熱処理されたその膜を選択されたCMP除去速度に付し、それによって全体的な平坦化を達成する諸工程を含んで成るだろう。

次の非限定実施例は、本発明を例証するために役立てるものである。

実施例 1

アライドシグナル社から入手できるポリ（アリーレンエーテル）であるフレア（FLARETM）2.0の膜のCMP応答性を、色々なパラメーターの関数として求めるために実験を行って、特にCMP応答性におけるロール・キュア・エネルギー・プレー（role cure energy plays）を決定した。

ウェーハ試料の調製：

～7. 2 KÅのフレア2. 0重合体を10 KÅのサーマルオキシド(thermal oxide)膜を下層として有する100 mmの下塗りシリコンウェーハ上に回転塗布することにより膜を作成した。これら実験試料の膜厚を適切な膜定数を用いているテンカー (Tencor) SM300で測定した。これら試料の回転塗布の塗布条件、ベーキング条件および硬化条件を表1に示す。

表1

フレア2. 0重合体試料の回転塗布およびベーキングの条件

静的分取 (static dispense) : 5 ml ; 回転塗布 : 500 rpmで5秒間、
0 rpmで5秒間、2000 rpmで60秒間 ; 加熱 : 150℃で60秒間

試料1-2	硬化なし
試料3-4	N ₂ 中、300℃で30分間硬化
試料5-6	N ₂ 中、425℃で60分間硬化

研磨パラメーター :

平らなウェーハキャリアと有孔IC/000/スバルvパッドスタック (perforated IC1000/Subal V pad stack) を使用しているIPEC472研磨機でCMP処理を行った。研磨プロセスのパラメーターを表2に示す。それらの研磨条件下で、パッドに対するウェーハの線速度を測定すると、90.17フィート/分 (0.46 m/秒) であった。

表 2

CMP 装置	IPEC472
CMP パッド	ローデル IC1400
キャリアーフィルム	ローデル R200T-3 (12ホール)
CMP 時間	2分
研磨圧	7 p s i (4.912gm/mm ²)
背圧	0.5 p s i (0.351gm/mm ²)
キャリアーの湾曲状態	平ら
定盤の R P M	24
キャリアーの R P M	32 r p m
スラリー	カボット SS12
スラリーの流量	~175ml/分
エンド・エフェクター (End Effector)	直径4" (10.1cm)、 100グリット、TBW
掃引プロファイル (sweep profile)	"平ら" 0.5...0.5、24掃引、 5ポンド (2.27kg)
ウェーハ・トラック	180-185mm
ウェーハの振動速度	2mm/秒
定盤温度	110° F (43℃)

試験に使用したスラリーの説明

CMPスラリーは市販酸化物であるカボットSS-12スラリーであった。このスラリーは、pH11.0の水性媒体に分散されたヒュームドSiO₂粒子を含んで成るものであった。KOHを上記SS-12のpH調節剤として用い、また上記スラリーの比重は約1.072であった。そのエネルギー値は、硬化および／またはベーキング温度に硬化および／またはベーキングプロセス中の時間の長さを乗ずることによって導かれた正規化エネルギー値である。ベーキングだけを行った2個の試料の場合、その膜はほとんど直ちに除去された。これは下層のサーマルオキシド膜の除去速度に基づくもので、それは実験を行う前及び後に研磨されたサーマルオキシド対照ウェーハと本質的に同じであった。この結果に基づいて、ベーキングだけを行った試料について速度を見積もると、50,000Å/分と決定された。CMP処理に先だって膜の一部硬化を行うことにより、許容できる除去速度を得ることができることは明らかである。研磨の前に一部硬化されたこれら試料は、許容できる表面の質と均一性を有していると思われる。本実施例の結果は、回転塗布有機誘電体材料は、その膜がCMP処理に先立って一部硬化されるという条件で、常用の酸化物CMPスラリーで研磨され得ることを示している。CM

P処理前の一部硬化は、完全硬化がCMP処理後に必要になることを示している。最後に、速度-対-硬化エネルギーの関係に適合された式の形は、硬化エネルギーが少なくなると、それにつれて速度は硬化エネルギーの僅かな逸脱に対しても非常に敏感になることを示唆している。

実施例 2

ウェーハ試料を実施例1におけるように調製した。硬化プロセスがフレア重合体のCMP挙動に影響を及ぼす程度を、3回の異なる熱硬化プロセスを受けているウェーハを研磨することにより求めた。2個のウェーハは150℃のホットプレートによるベーキングを1分間受けただけのものであり、2個のウェーハは同じベーキングと、それに加えて炉による300℃で30分間の追加の硬化を受けたものであり、そして2個のウェーハは150℃で1分間ベーキングされ、そして425℃で1時間硬化されたものであった。膜の酸化を防ぐために、ベーキングプロセスと硬化プロセスは全てN₂環境中で行われた。これらのウェーハを、

次に、市販のICパッドと市販のアルカリ性SiO₂系スラリーを用いて、 $48.27 \times 10^3 \text{ Pa}$ (7.0 psi) の圧力および0.53 m/秒の線速度において2分間研磨した。図1はこの試験の結果を示すものである。図1のx-軸は、硬化時間(分)に硬化温度(℃)を乗ずることによって得られる。y-軸は、除去速度の自然対数である。ベーキングされただけのウェーハでは、フレア重合体が完全に剥ぎ取られた。これらのウェーハに割り当てられた除去速度は、下層サーマルオキシド膜の測定された除去速度に基づいて評価された。下層サーマルオキシド膜の測定された除去速度は、そのフレア重合体がCMP処理を開始して2、3秒以内に剥ぎ取られ、その結果評価された除去速度は非常に高かったことを示している。

実施例 3

2個のウェーハ試料を実施例1におけるように調製する。全ウェーハが150℃のホットプレートによるベーキングを1分間受け、1個のウェーハは同じベーキングと、それに加えて炉による300℃で30分間の追加の硬化を受け、そして1個のウェーハは150℃で1分間ベーキングされ、そして425℃で1時間

硬化される。膜の酸化を防ぐために、ベーキングプロセスと硬化プロセスは全て N_2 環境中で行われる。これらのウェーハは、次に、市販の IC パッドと市販のアルカリ性 SiO_2 系スラリーを用いて、 $48.27 \times 10^3 Pa$ (7.0 psi) の圧力および $0.53 m/秒$ の線速度において2分間研磨される。これらのウェーハは、続いて、最終硬化状態になるまでベーキングされる。これより分かるように、一部硬化重合体膜についての化学機械的研磨の除去速度は、完全硬化重合体膜の除去速度に比較して増大する。

【図 1】

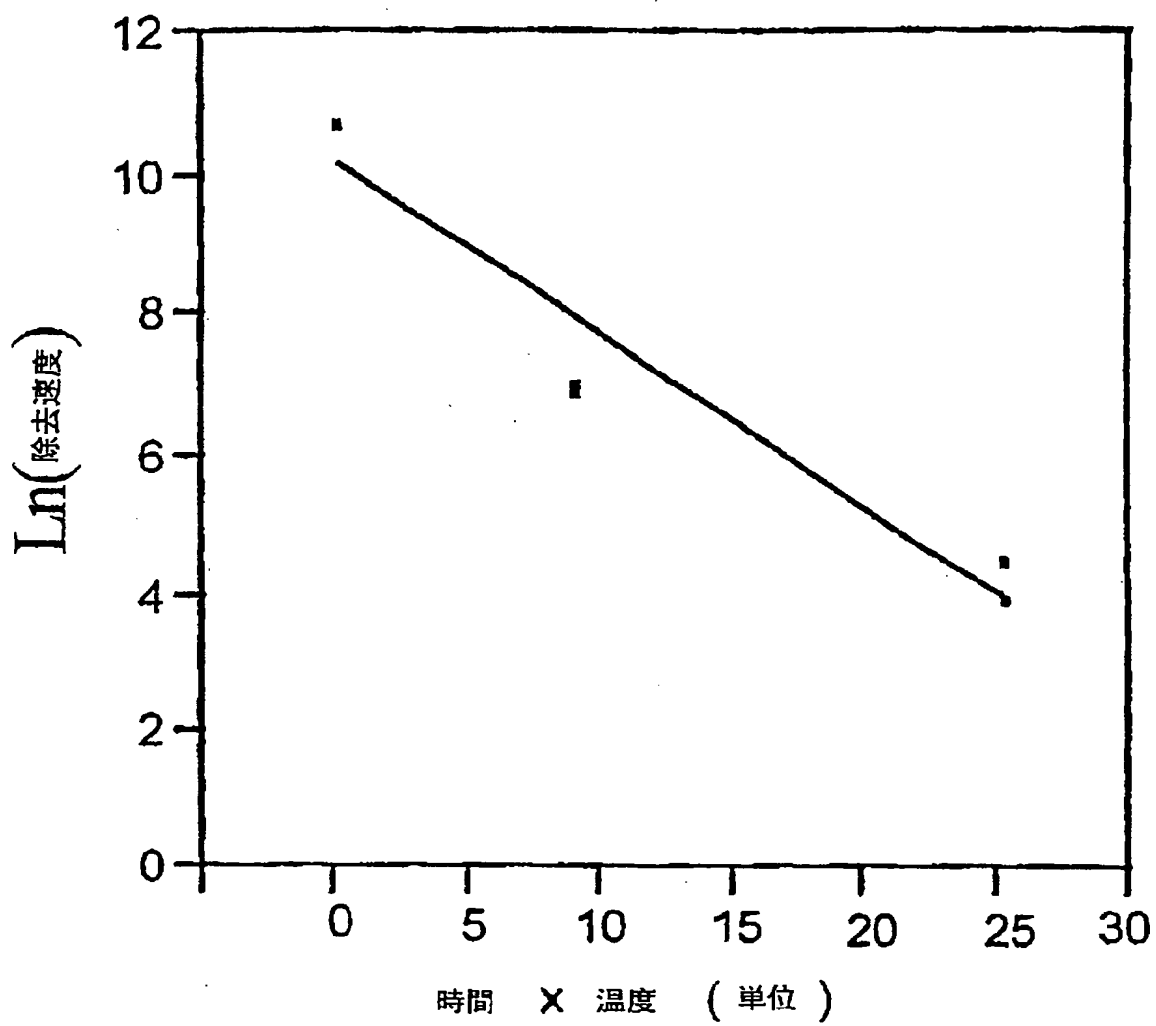


FIGURE 1

【手続補正書】

【提出日】平成11年9月17日(1999. 9. 17)

【補正内容】

1. 明細書の「請求の範囲」を次のとおり補正します。

『1. 次の：

(a) 高分子の絶縁性膜組成物を半導体基板の1つの表面上に堆積させ；

(b) 堆積された該膜を一部硬化させ；

(c) 該一部硬化絶縁性膜に対して、該絶縁性膜が実質的に平坦化されるまで化学機械的研磨工程を実施し；そして

(d) 研磨された該膜を追加の硬化工程に付す

工程を含んで成る、半導体基板上に、硬化され、全体的に平坦化された高分子絶縁性薄膜を形成する方法。

2. 工程 (b) を、絶縁性膜組成物および基板を約50～約400℃の温度で約5～約10分間加熱することにより行う、請求の範囲第1項の方法。

3. 化学機械的研磨処理を約2000～約4000 Å／分の膜除去速度で行う、請求の範囲第1項の方法。

4. 絶縁性膜組成物が、ポリアリーレンエーテル類、フッ素化ポリアリーレンエーテル類またはそれらの混合物と有機溶媒を含んで成る、請求の範囲第1項の方法。』

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No.
 PCT/US 98/04778

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 H01L21/3105		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 H01L		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	"PREIMIDIZATION CHEMICAL MECHANICAL POLISHING OF POLYIMIDE COATINGS" RESEARCH DISCLOSURE, no. 328, 1 August 1991, page 583 XP000217885 see the whole article	1,3,8,9, 12
A	WO 97 01864 A (ALLIED SIGNAL INC) 16 January 1997 see page 5, line 10 - line 17 see page 8, line 8 - page 9, line 15 see page 11, line 15 - page 13, line 14 see page 15, line 7 - page 16, line 15 see page 10, line 12 - line 14 --- -/--	2,4,5,7, 8,11
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		
<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 3 June 1998		Date of mailing of the international search report 10/06/1998
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Schuermans, N

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

		Inter. Application No. PCT/US 98/04778
C/(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016, no. 200 (E-1201), 13 May 1992 & JP 04 030524 A (FUJITSU LTD; OTHERS: 01), 3 February 1992, see abstract	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/US 98/04778

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9701864 A	15-01-1997	EP 0836746 A	22-04-1998

フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AL, AU, BA, BB, BG, BR, CA, CN, CU, CZ, EE, GE, GH, HU, ID, IL, IS, JP, KP, KR, LK, LR, LS, LT, LV, MG, MK, MN, MW, MX, NZ, PL, RO, RU, SD, SG, SI, SK, SL, TR, TT, UA, UZ, VN, YU, ZW